

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-166130

(P2003-166130A)

(43)公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
D 0 1 F 9/127  
C 0 1 B 31/02

識別記号  
1 0 1

F I  
D 0 1 F 9/127  
C 0 1 B 31/02

データード<sup>\*</sup> (参考)  
4 G 0 4 6  
1 0 1 F 4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-362464(P2001-362464)

(22)出願日 平成13年11月28日 (2001.11.28)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 原 善則

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72)発明者 寺田 秀

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノファイバーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 グラファイト構造の発達したカーボンナノファイバーを工業的に製造する。

【解決手段】 最大径が1 μm以上の金属から実質的に成る触媒に、炭素化合物を含有する原料ガスを高温で接触させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 最大径が1μm以上の中から実質的に成る触媒に、炭素化合物を含有する原料ガスを接触させて炭素析出反応を生起させることを特徴とする黒鉛状のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項2】 実質的に粒径1μm以上の金属粒子から成る触媒に、一酸化炭素を含有する原料ガスを接触させて炭素析出反応を生起させることを特徴とする黒鉛状のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項3】 原料ガスが水素を含有していることを特徴とする請求項1又は2記載のカーボンナノファイバーの製造方法。 10

【請求項4】 触媒が周期律表第8～10族の金属から成ることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項5】 原料ガスを550～800°Cで触媒に接触させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項6】 生成するカーボンナノファイバーが、走査型電子顕微鏡で観察したときに、纖維軸に直角な方向の径が10～800nmであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のカーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項7】 生成するカーボンナノファイバーが、纖維軸に対して直角のグラフェンを有するブレイトレット構造を有するものを含んでいることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のカーボンナノファイバーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボンナノファイバー、すなわちナノメートル(nm)オーダーの極細の纖維径を有する炭素纖維の製造方法に関するものである。詳しくは本発明は容易に入手し得る安価な触媒を用いてカーボンナノファイバーを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭素纖維の一種にカーボンナノファイバーと称される、纖維径が10～500nm程度で黒鉛状の炭素から成るものが知られている。このものは水素吸蔵材料又はリチウムイオン電池の電極活物質として有望であると考えられている。カーボンナノファイバーの製造法としては、ニッケル、鉄、コバルト等の金属粒子を触媒として、これに炭素化合物を含有する原料ガスを高温下で接触させ、触媒上で炭素析出反応を生起させる方法が知られている。この方法では生成するカーボンナノファイバーの纖維径は使用する触媒の一次粒子径と一致すると考えられていたため、触媒の金属粒子としては粒径の極めて小さいものを使用すべきと考えられていた。例えば特許第3117523号公報には、有機金属化合

物を200～600°Cで熱分解して得た、50nm以下、好みしくは10nm程度の金属粒子を触媒としてカーボンナノファイバーを製造することが記載されている。しかしこの方法は均一性の高い金属粒子を調製するのが困難であり、かつカーボンナノファイバー以外にも煤等の副生物が生成する。特開2001-98429号公報には、シリカ、アルミナ、マグネシア等の担体に金属塩を含浸させ、乾燥したのち水素還元して50nm以下の金属粒子を生成させ、これを触媒としてカーボンナノファイバーを製造することが記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来のカーボンナノファイバーの製造法の問題点の一つは、超微粒子状の金属触媒の調製が困難なことである。また、生成したカーボンナノファイバーと触媒との分離も困難である。従って本発明はより簡単な方法でカーボンナノファイバーを製造する方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、最大径が1μm以上の金属から実質的に成る触媒に、炭素化合物を含有する原料ガスを接触させて炭素析出反応を生起させることにより、工業的に有利にカーボンナノファイバーを製造することができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明では、触媒として、一次粒子の最大径が1μm以上の金属から実質的に成るもの用いる。従来は、触媒は生成するカーボンナノファイバーの纖維径と同程度の粒径の超微粒子であることが必要であると考えられていたが、本発明者らはカーボンナノファイバーの纖維径よりもはるかに大粒径の金属粒子、更には粒状以外の板状、塊状、線状、多孔質状などの金属を触媒として用いても、カーボンナノファイバーが効率よく生成することを見出した。このように触媒の形状の如何にかかわらずカーボンナノファイバーを生成させることができるが、通常は粒状の触媒を用いるのが好ましい。その最大径は通常は10mm以下、特に1mm以下であるのが、触媒の調製及びカーボンナノファイバーの生成効率からして好ましい。通常は最大径が1～500μm、特に5～300μmの金属粒子から実質的に成る触媒を用いるのが好ましい。触媒調製の容易さや触媒効率などを考慮すると、最大径がほぼ50～200μm、すなわち280～70メッシュの範囲のものが50%以上、特に70%以上を占めるものを用いるのが好ましい。触媒の金属としては、周期律表の5～11族の金属、例えばニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、銅、バナジウム、パラジウム等ないしはこれらの合金を用いる。なかでも鉄、ニッケル、コバルトないしはこれらの合金、特に鉄ないしは鉄合金を用いるのが好ましい。

【0006】 触媒の調製は、金属又は合金塊を粉碎する方法や所望の粒径の酸化物や水酸化物などを還元する方

法により容易に行うことができる。所望ならば有機金属化合物の熱分解などにより触媒を調製することもできる。この触媒を反応器に収容し、これに原料の炭素化合物を含有する原料ガスを高温で供給して炭素析出反応を生起させることにより、カーボンナノファイバーを製造する。原料の炭素化合物としては、一酸化炭素、二酸化炭素や、メタン、エタン、アセチレン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素を用いればよい。なかでも一酸化炭素を用いるのが好ましい。また原料ガス中には水素を含有させるのが好ましい。水素の共存は一般に高純度のカーボンナノファイバーを与える。水素は原料の炭素化合物に対して0.1~1.0モル倍存在させるのが好ましい。原料ガス中には更に他の化合物、例えば窒素やアルゴンなどの不活性ガスを含有させてもよい。しかしこれら他のガスの共存は、反応器に供給するガス量を増加させるので、大量の他のガスの共存は避けるべきである。

【0007】反応は通常400~1200°Cで行うが、400~1000°C、特に550~800°Cで行うのが好ましい。反応は触媒を収容した反応器に原料の炭素化合物を含有するガスを供給し、生成したカーボンナノファイバーを触媒上に堆積させる回分方式、及びロータリーキルン等の反応器に原料炭化水素を含むガスと触媒とを連続的に供給し、生成したカーボンナノファイバーと触媒とを反応器から連続的に排出する連続方式のいずれの方式で行うともできる。通常は回分方式で反応させるが、この場合には触媒1gにつき原料の炭素化合物を含有するガスを常圧下、1~10<sup>4</sup> ml/min、特に10~10<sup>3</sup> ml/minの流速で供給するのが好ましい。

【0008】カーボンナノファイバーの製造に際しては同時に煤その他が副生する。カーボンナノファイバーはグラファイト構造が発達しているが、煤等の副生物はグラファイト構造があまり発達していない。従って反応生成物の粉末X線回折を測定し、グラファイト面の平均層間隔  $d_{002}$  の値から下記のメーリングの式（新炭素工業65ページ、近代編集社、昭和55年）により算出される黒鉛化度をもって、カーボンナノファイバーの純度の指標とすることができる。

\*

表1

	触媒の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	カーボンナノファイバー生成量 (mg)	黒鉛化度 (%)
実施例2	150	1085	96
実施例3	53	1170	99
実施例4	5	1200	83
実施例5	2~3	926	96

## 実施例6

30mm×100mm×1mmの鉄板を室温の1規定塩酸に1時間浸漬して表面を洗浄したものを触媒として用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボンナノファイバーの製造を行った。鉄板上に堆積したカーボンナノフ

ァイバー0.86gを回収した。このものの纖維径は約200nmであった。

## 【0013】比較例1

直径40mm、長さ480mmの石英製反応管を850°Cに加熱した。これにFe(CO)<sub>5</sub>を含有する一酸化

\* 【0009】黒鉛化度(%) = [[3.44-グラファイトの層間距離(Å)]/0.086]×100

本発明方法により得られるカーボンナノファイバーは一般に高い黒鉛化度を有しており、その黒鉛化度は通常80%以上、多くの場合に90%以上に達している。なお、カーボンナノファイバーには、グラファイト面が纖維軸に対して垂直なプレイトレット構造、平行なリボン構造、及びV字のヘリングボーン構造の3種類が存在することが知られているが、本発明方法で得られるものは透過型電子顕微鏡写真によればプレイトレット構造をしている。

## 【0010】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例1

市販の還元鉄粉（キシダ化学（株）製）から篩分により90~250 $\mu\text{m}$ の粒径のものを取得した。直径40mm、長さ480mmの石英製反応管にこの鉄粉0.3gを分散させて収容した。反応管に一酸化炭素と水素とのモル比1:1の混合ガスを、常圧下、室温で68ml/minで供給しながら反応管を650°Cまで昇温させ、この温度で129分間反応させた。反応管を放冷し、カーボンナノファイバー0.839gを回収した。このものの黒鉛化度は94%であった。このカーボンナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図1に、透過型電子顕微鏡写真を図2に示す。図1からこのカーボンナノファイバーの纖維径は約200nmであることが分る。また、図2から纖維軸に対して垂直のグラフェン構造を有するプレイトレット構造であることが分る。

## 【0011】実施例2~5

市販の純鉄粉（高純度化学（株）製）を触媒として用いた以外は、実施例1と同様にしてカーボンナノファイバーの製造を行った。結果を表1に示す。得られたカーボンナノファイバーはいずれも纖維径が200nm程度で、プレイトレット構造のものであった。

## 【0012】

## 【表1】

炭素と水素との混合ガス（モル比1:1）を6.8 ml/分（常圧、室温）で供給してカーボンナノファイバーを生成させた。混合ガス中にFe (CO)<sub>5</sub>を含有させるのは、混合ガスを0°Cに保持したFe (CO)<sub>5</sub>液中を通過させることにより行った。129分間反応を行い、カーボンナノファイバー5.00 mgを得た。このものの黒鉛化度は72%であった。

## 【0014】比較例2

反応管を550°Cに加熱した以外は、比較例1と同様にして反応を行わせ、生成物7.0 mgを得た。このものの黒鉛化度は27%であった。

## 比較例3

マグネシアに鉄を担持した5%Fe/MgO触媒0.2\*

\* gを用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行わせ、生成物0.233 gを取得した。このものの黒鉛化度は34%であった。なお、以上の比較例1～3における鉄粒子の最大径は、光散乱法、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡などで測定した結果、いずれも200～300 Åであった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたカーボンナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真である。

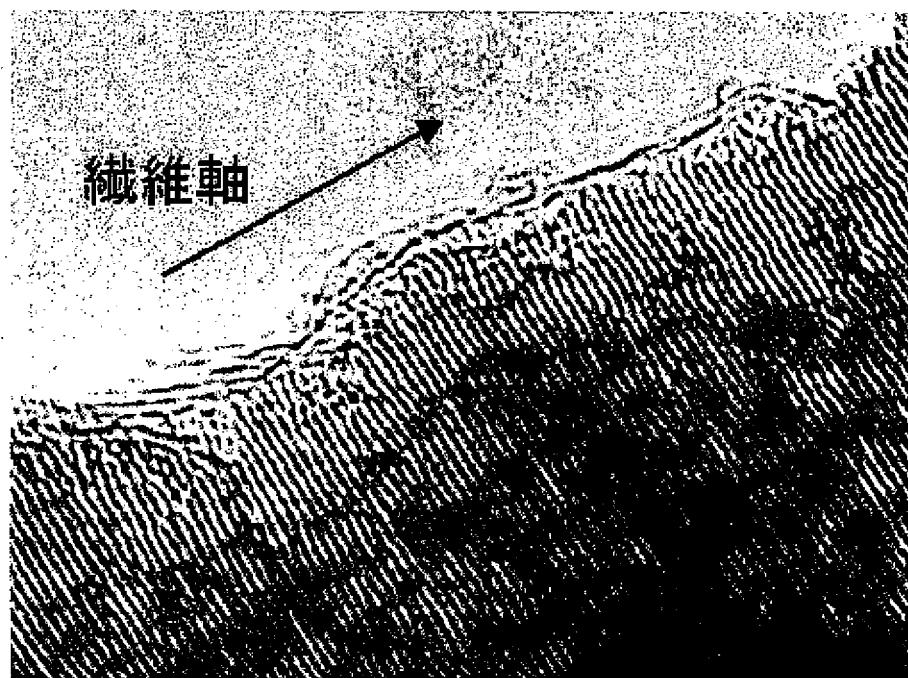
【図2】実施例1で得られたカーボンナノファイバーの透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例6で得られたカーボンナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真である。

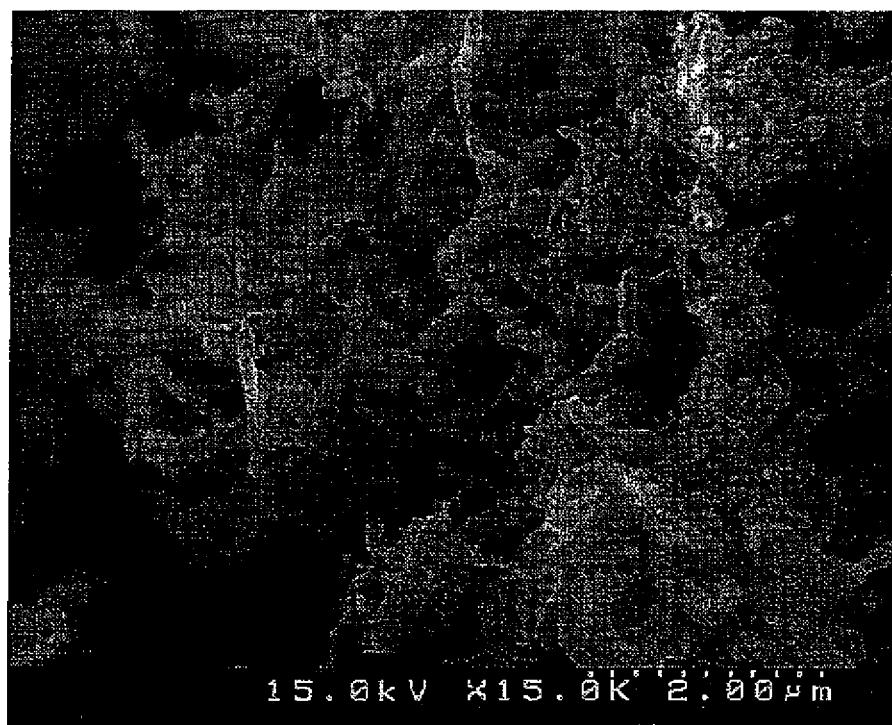
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G046 CA01 CC03 CC08  
4L037 CS03 CS04 FA03 FA05 PA03  
PA06 PA17